

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—75779

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 6/18

識別記号

府内整理番号  
7239—5H

④公開 昭和58年(1983)5月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑩ 固体電解質電池

②特 願 昭56—172927

②出 願 昭56(1981)10月30日

⑦発明者 今井淳夫

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑦発明者 佐藤祐一

川崎市幸区小向東芝町1番地東

京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑦発明者 和田守叶

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑦出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑦代理人 弁理士 津国肇

## 要 約

## 1. 発明の名称

固体電解質電池

## 2. 特許請求の範囲

1 負極層が金属リチウムから成り；

固体電解質層が、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド、エチレントリフルオライド、フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体、フッ化ビニリデンと四フッ化エチレンの共重合体、ポリアクリルエトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリビニルビロリドンの群から選ばれる少くとも1種の高分子樹脂に、過塩素酸リチウム、フッ化リチウム、塩化リチウム、シユウ化リチウム、塩化リチウムアルミニウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウムの群から選ばれる少くとも1種の電解質を、該高分子樹脂のモル量に対し1～50モルを包含せしめた薄膜から成り；

正極が、活物質として、二硫化チタン、二硫化鉄、二硫化バナジウム、二硫化モリブデン、リン硫化ニッケル、リンセレン化鉄、少量のリチウムを含む二酸化コバルト、五酸化バナジウム、三酸化モリブデン、三酸化タンクステン、鐵化ビスマス、鐵化銅、三硫化モリブデン、ヨウ化鉛、ヨウ化ビスマス、ヨウ化アンチモンの群から選ばれる少くとも1種の化合物を包含して成ることを特徴とするリチウム固体電解質電池。

2 薄膜が、更に、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、エチルアセテートの群から選ばれる少くとも1種の有機薄膜を、該薄膜の重量に対し50%以下含有せしめて成る特許請求の範囲第1項記載のリチウム固体電解質電池。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はリチウム固体電解質電池、更に詳しく述べて、厚みが薄く、長時間に亘り安定した開路電圧

を維持し、かつ安価に製造できるリチウム固体電解質電池に関する。

近年、I C、LSI化が急速に進む電子機器分野においては、その電源として小型、薄形、軽量で放熱がなくエネルギー密度の高い固体電池への要望が高まっている。

このような要望を満たす固体電池として、リチウムイオン伝導度の大きい固体電解質を用いたリチウム固体電池が知られている。

このうち、代表的なものとしては、負極活物質に金属リチウム箔、固体電解質にヨウ化リチウム(LiI)とアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の混合粉末、更に正極活物質としてヨウ化鉛(PbI<sub>2</sub>)と硫化鉛(PbS)と鉛(Pb)との混合粉末を用い、これらをこの順序で積層した後、金体を加圧成形して成るリチウム固体電池がある。

しかしながら、上記のリチウム固体電池において、固体電解質中のヨウ化リチウムは吸湿性に富むので、実際にはLiI·H<sub>2</sub>O, LiI·2H<sub>2</sub>Oなどの含水結晶の形で存在している。これらのヨウ化

リチウムの含水結晶は、その含水量によつてリチウムイオン伝導度を変動せしめるとともに、その吸湿された水が負極活物質である金属リチウム箔と化学反応を起すという不都合な事態を招くことがある。

そのため、ヨウ化リチウムとアルミナの混合粉末にかえて吸湿性が小さくかつリチウムイオン伝導度の大きい( $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )塩化リチウム(Li<sub>2</sub>N)の粉末をプレス成形して固体電解質のペレットとして用いるリチウム固体電池が開発されている。

しかしながら、上記の電池にあつては、固体電解質(Li<sub>2</sub>N)層の電気抵抗が高く、その結果、電池の内部抵抗が上昇するという欠点があつた。この欠点を解決するために、①Li<sub>2</sub>Nの粉末をプレス成形してペレット化する際に、その厚みを可能な限り薄くする、②Li<sub>2</sub>Nを活物質の表面にスペッタ又は蒸着してLi<sub>2</sub>Nの薄膜を形成する、などの方法が試みられている。

しかしながら、①の方法にあつては、Li<sub>2</sub>Nの粉

末間の接触抵抗が大きく、成形ペレットの抵抗値が粉末自体の抵抗値の約100倍程度の値となる。しかも、厚みを薄くすることには製造上限界があり、また、あまり薄くすると成形ペレットの機械的強度が低下して電池を組立てる際の破損事故が多発するようになる。したがつて、電池の内部抵抗を低減することには限界があつた。

また、②の方法にあつては、①の方法の場合よりもLi<sub>2</sub>Nの層を薄くすることはできるが、薄膜形成のためには高価で複雑な装置を必要としつつ薄膜形成に長時間を要するなどの問題点があり、未だ一般化されていない。

本発明者らは、薄い固体電解質層の形成に関し、以上の従来方法とは観点を変えて種々の検討を加えたところ、リチウムイオン導電性の電解質を各種の高分子樹脂の薄膜に所定量包含させると、該薄膜は電解質層として機能し得るとの事実を見出し、本発明の電池を開発するに至つた。

本発明は、薄型で内部抵抗が小さく開路電圧を長時間維持するリチウム固体電解質電池の提供を

目的とする。

本発明の電池は、負極層が金属リチウムであつて；固体電解質層が、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ビニリデンフルオライド、エチレントリフルオライド、フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体、フッ化ビニリデンと四フッ化エチレンの共重合体、ポリアクリルニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルクロライド(PVC)、ポリビニルアセテート(PVA)、ポリビニルビロリドン(PVP)の群から選ばれる少くとも1種の高分子樹脂に、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、フッ化リチウム(LiF)、塩化リチウム(LiCl)、シユウ化リチウム(LiBr)、塩化リチウムアルミニウム(LiAlCl<sub>4</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、リンフッ化リチウム(LiPF<sub>6</sub>)の群から選ばれる少くとも1種の電解質を、該高分子樹脂のモル量に対し1～50モル%包含せしめた薄膜から成り；正極が、活物質として、二硫化チタン(TiS<sub>2</sub>)、二硫化鉄(FeS<sub>2</sub>)、二硫化バナジウム(VS<sub>2</sub>)、二硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)、リ

ン硫酸ニッケル ( $NiPS_x$ )、リンセレン化鉄 ( $FePS_{x_1}$ )、少量のリチウムを含む二酸化コバルト ( $Li_xCoO_2$ ;  $0 < x < 1$ )、五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ )、三酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、三酸化タンクステン ( $WO_3$ )、酸化ビスマス ( $Bi_2O_3$ )、硫化銅 ( $Cu_2S$ )、三硫酸モリブデン ( $MoS_3$ )、ヨウ化鉛 ( $PbI_2$ )、ヨウ化ビスマス ( $BiI_3$ )、ヨウ化アンチモン ( $SbI_3$ )の群から選ばれる少くとも 1 種の化合物を包含して成ることを構成上の特徴とするものである。

本発明電池の特徴の 1 つを構成する固体電解質の層は次のようにして作製される。

すなわち、まず、上に列記した高分子樹脂 1 種又は 2 種以上の粉末を、ジメチルホルムアミド (DMF)、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、テトラヒドロフラン (THF)、エチルアセテート (EtAc) の群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の有機溶媒に溶解して粘稠な溶液とする。

ついで、ここに上に列記した 1 種又は 2 種以上の電解質の粉末を添加してこれを溶解する。この

後漏する値を示す。また、この薄膜のリチウムイオン当量導電率は、用いる高分子樹脂の種類、包含せしめる固体電解質の種類・濃度等によつて変動するが、例えば、 $LiClO_4$  を 3.0 モル% 包含する PAN の薄膜の場合、その値は約  $10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-2}$  であり、優れたリチウムイオン導電体である。

また、薄膜の厚みは、キャストされる溶液の粘度によつて規定される。すなわち、該薄膜の基体を成す高分子樹脂に対し有機溶媒を多量に用いてキャストすべき溶液の粘度を小さくすれば、得られる薄膜の厚みを薄くすることができる。

本発明の電池において、正極は、上に列記したような 1 種又は 2 種以上の活物質を、カーボン、銅、鉛、など常用の導電材の粉末、更には必要に応じて PTFE の粉末のような結着材とともに混合した後、プレス成形して作製される。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 実施例 1

負極として直径 1.2 mm 厚み 0.3 mm の金属リチウム円板、正極として表に示した各種の活物質の粉

特開昭 58-75779(3)  
とき、溶解する電解質の量は、用いた高分子樹脂のモル量に対し、1~5.0 モル% に相当する量である。この量が 5.0 モル% を超えると、後述する残存溶媒量が多くなり、僅かの加圧や昇温で溶媒が薄膜からにじみ出るなどの不都合が生じて好ましくない。

このようにして得られた溶液を、例えば PTFE から成る表面平滑な板の上にキャストして乾燥する。溶液中の有機溶媒の一部又は全部が逸散して、ここに固体電解質が包含された高分子樹脂の固体の薄膜が形成される。このとき、乾燥温度、時間を適宜に調節することにより、該薄膜中に残存する有機溶媒の量が規制される。本発明に亘つては、有機溶媒の該薄膜中での残存量は、該薄膜重量に対し 5.0 重量% 以下であることが好ましく、この値を超えると、電池の組立時、該薄膜から有機溶媒の漏み出しがあり不都合である。

このようにして得られた薄膜のリチウムイオン導電機構については未だ解明されていないが、そのリチウムイオン導電率は  $Li_2N$  と同等又はそれを

末 (最大粒径 2.00 mm)  $IC 2.0$  重量% の鉛粉末 (最大粒径 2.00 mm) を混合して成る直径 1.2 mm 厚み 1.1 mm のペレットを用意した。8 g の PVDF の粉末を 4.00 ml のプロピレンカーボネート (PC) に溶解し、更にここに、PVDF のモル量に対し 1.5 モル% に相当する量の  $LiClO_4$  の粉末を溶解した。得られた溶液を平滑なテフロンの板の上に展開した後、重量減少が観察されなくなるまで減圧乾燥 ( $10^{-1} mmHg$ , 40 °C) して PC を揮散せしめた。厚み約 0.5 mm の薄膜が得られた。薄膜中に残存する PC は 5 重量% であつた。得られた薄膜から直径 1.2 mm の円板を打抜き、これを固体電解質とした。アルゴンドライボックスの中で、内径 1.2 mm の金属シリンダーに、まず直径 1.2 mm 厚み 0.02 mm の銅円板を集電体として挿入し、この上に上記した正極、薄膜の打抜き円板、負極をこの順序で積層し、最後に再び上記と同一仕様の銅円板を載置して全体を 1 mm/mm の圧力で加圧成形した。得られた電池を金属から取り出し、両面の銅円板にリード線を取り付けた後、全体をパラフィンで被包し

て特性測定用の電池とした。全体の厚みは 1.9 mm であつた。

比較のために、電解質として厚み 0.5 mm の Li<sub>2</sub>N の円板を用いたことを除いては、同じ方法で比較電池を作製した。その厚みは 1.9 mm であつた。

これらの電池全てにつき、開路電圧及び 1 MΩ 負荷接続における 100 時間後の放電電圧を測定した。その結果を、一括して表に示した。

正極 活物質	開路電圧 (V)		1 MΩ負荷、100時間後 の放電電圧 (V)	
	本発明電池	比較電池	本発明電池	比較電池
TiS <sub>2</sub>	2.5	2.1	2.4	1.9
FeS <sub>2</sub>	1.8	1.4	1.7	1.0
V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.55	2.3	2.4	2.0
MoS <sub>2</sub>	1.7	1.6	1.5	1.2
WS <sub>2</sub>	1.5	1.2	1.4	0.8
MoS <sub>2</sub>	1.7	1.4	1.5	1.0
Cu <sub>2</sub> S	2.1	1.8	2.0	1.6
NiPS <sub>2</sub>	1.9	1.7	1.8	1.5
FePS <sub>2</sub>	2.0	1.8	2.0	1.7
Li <sub>0.83</sub> CoO <sub>2</sub>	4.3	4.0	4.1	2.8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.5	3.0	3.0	放電不能
MoO <sub>3</sub>	2.85	2.3	2.6	0.8
WO <sub>3</sub>	1.7	1.1	1.5	0.4
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.0	1.3	0.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	1.1	1.4	0.7
PbI <sub>2</sub>	2.2	1.9	2.0	1.7
BiI <sub>3</sub>	2.5	2.2	2.4	2.1
SbI <sub>3</sub>	2.5	2.2	2.4	2.1
TaS <sub>2</sub>	2.5	2.3	2.2	2.0
WS <sub>3</sub>	1.8	1.5	1.5	0.94
MoSe <sub>2</sub>	1.9	1.6	1.6	1.1
MoTe <sub>2</sub>	1.5	1.2	1.2	0.92
WT <sub>2</sub>	1.7	1.4	1.4	1.2

表から明らかのように、本発明電池は比較電池に比べてその開路電圧が高く、しかも長期に亘りその電圧を維持することが判明した。

#### 実施例 2

正極として PbI<sub>2</sub> の粉末 (最大粒径 200 μm) に 20 重量% の Pb 粉末 (最大粒径 200 μm) を混合して成るペレット；電解質として PVDF に LiClO<sub>4</sub> を 5 モル%, 10 モル%, 20 モル%, 30 モル%, 40 モル%, 50 モル% 包含させた薄膜を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして電池を作製し、その開路電圧、1 MΩ 負荷接続における 100 時間後の放電電圧を測定した。得られた結果は、実施例 1 の結果と同一であつた。なお、LiClO<sub>4</sub> 50 モル% 包含する薄膜を用いた電池は、その組立て時 PC が滲み出た。

#### 実施例 3

薄膜として、フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体、フッ化ビニリデンと四フッ化エチレンの共重合体、PAN, PMMA, PVC, PVAC, PVP の各種高分子樹脂に 20 モル% の LiClO<sub>4</sub>

を包含させたものを用いたことを除いては、実施例 2 と同様の仕様で電池を組立て、その特性を測定した。結果は、実施例 1, 2 と同じであつた。

#### 実施例 4

薄膜として PVDF に LiF, LiCl, LiBr, LiAlCl<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub> をいずれも 20 モル% 包含させたものを用いたことを除いては、実施例 2 と同様の仕様で電池を組立て、その特性を測定した。結果は実施例 1 で正極活物質に PbI<sub>2</sub> を用いた電池とほぼ同一であつた。

**PAT-NO:** JP358075779A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 58075779 A  
**TITLE:** SOLID ELECTROLYTE CELL  
**PUBN-DATE:** May 7, 1983

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
IMAI, ATSUO	
SATO, YUICHI	
WADA, MORIYASU	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TOSHIBA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP56172927  
**APPL-DATE:** October 30, 1981

**INT-CL (IPC):** H01M006/18

US-CL-CURRENT: 429/312

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To obtain the captioned cell having a small thickness and maintaining a stable open-circuit voltage for a long time at a low cost by allowing the specified amount of lithium-ion-conductive electrolyte to be contained in a thin film made of a variety of high polymeric resin, in a lithium solid electrolyte cell.

**CONSTITUTION:** A negative electrode layer is made of metal lithium, and a solid electrolyte layer consists of the thin film made of high polymeric resin such as polyvinylidene fluoride etc. which contains the electrolyte such as lithium perchlorate in the amount of 1~50mol% for the molar amount of the high polymeric resin, and a positive elecrode contains the compounds such as titanium disulfide etc. as activating substance. The solid electrolyte layer consists of the solid thin film which is formed through the processes in which the viscous solution is obtained by dissolving high polymeric resin powder into an organic solvent such as dimethyl formaide etc., and the electrolyte powder is added and dissolved into said viscous solution, and the obtained solution is casted onto the smooth plate made of PTFE and dried, and a part of the organic solvent is dispersed.

**COPYRIGHT:** (C)1983,JPO&Japio